

***Ab-initio*-Berechnungen des π -Bindungsbeitrages in BF_3 und BCl_3**

Walter Kosmus* und Kurt Kalcher

Institut für Anorganische und Analytische Chemie,
Karl-Franzens-Universität Graz, A-8010 Graz, Österreich

(Eingegangen 13. Februar 1981. Angenommen 7. April 1981)

Ab initio Calculations of the π -Contribution in BF_3 and BCl_3

Ab initio gradient calculations were performed on BF_3 and BCl_3 to evaluate the π -contribution in these compounds. The influence of the basis set on the results is studied for borontrifluoride. For the chlorine compound the π -contribution is smaller than for the fluorine compound.

(*Keywords*: *Ab initio*; π -Bonding; Boronchloride; Boronfluoride)

Einleitung

Die Borhalogenide vom Typ BX_3 sind seit langem Gegenstand ausführlicher experimenteller und theoretischer Untersuchungen. Diese Fülle an experimentellem Material führte zu kontroversiellen Ansichten über die Bindungsstruktur dieser Verbindungsklasse. Die Borhalogenide BX_3 gehören zur Punktgruppe D_{3h} ; die ebene Anordnung und die Elektronenkonfiguration der Atome lassen die Möglichkeit einer π -Donorbindung der Halogene zum Bor hin zu. Über die Bedeutung dieses Effektes innerhalb der Gruppe der Halogene verbunden mit der Frage, ob er mit steigender Ordnungszahl zu- oder abnimmt, bestehen verschiedene Auffassungen^{1,2}, je nachdem welche physikalische Observable mit dem π -Elektroneneffekt in Zusammenhang gebracht wird. Die Bedeutung dieses Beitrages zur Bindungsenergie ist deshalb wesentlich, da er ein dominierender Faktor jener Reorganisationsenergie ist, die beim Übergang des Borhalogenids von der planaren in die pyramidale Anordnung bei der Ausbildung eines Lewis-Säure-Basen-Adduktes aufgebracht werden muß. Für Bortrifluorid gibt es eine ganze Reihe von quantenchemischen Rechnungen zur

Abschätzung des π -Bindungsanteiles, welche teils mit semiempirischen^{1,3}, teils mit *ab-initio*-Methoden^{4,5} vorgenommen wurden.

Für die Borhalogenide BF_3 , BCl_3 und BBr_3 existiert eine frühe, sehr vereinfachte semiempirische Berechnung⁶, deren Ergebnisse für BF_3 , wo Vergleiche mit *ab-initio*-Rechnungen möglich waren, überraschend gut sind. Um den Trend innerhalb der Gruppe festzustellen, lag es nahe, *ab-initio*-Rechnungen von BCl_3 unter diesem Gesichtspunkt auszuführen.

Als „ π -Elektronenenergie“ der Borhalogenide wird jener Energieunterschied verstanden, der aus einer Rechnung mit vollem Basissatz am Bor und einer unter Vernachlässigung der p_z -Funktion resultiert.

Da die bisherigen *ab-initio*-Rechnungen am BF_3 mit verschiedenen großen Basissätzen Ergebnisse lieferten, die bis zu 20% differieren, blieb die Frage offen, ob eine Vergrößerung der Basis zu einer entscheidenden Änderung dieses Wertes führt bzw. ob eine unter Schranke angenähert wird.

Rechenmethode

Da die Fragestellung eine Optimierung der Geometrie verlangt, war die Methode der Wahl die Kräfteverfahren nach *Pulay*⁷ mit Hilfe des Programmes TEXAS⁸.

Für BF_3 wurden einerseits Rechnungen mit einem (9,5), [5,3]⁹-Satz von Gaußfunktionen, andererseits mit einem (11,7) für Bor und (13,8) für Fluor¹⁰ mit derselben Kontraktion¹¹ ausgeführt. Das Kraftfeld zur Relaxation der Kräfte wurde von *Wolfe* und *Humphrey*¹² übernommen.

Der Bindungsabstand für die BF-Bindung ist mit dem kleineren Satz 1,314 Å, mit dem größeren 1,312 Å erhalten worden, in voller Übereinstimmung mit den experimentellen Werten^{13,14}.

Der Bindungsabstand im BF_3 scheint wenig basisabhängig zu sein, da bereits ein wenig aufwendiger (5,2)-Satz den experimentellen Abstand korrekt wiedergibt⁵.

Aus Dimensionsgründen konnten die Rechnungen für BCl_3 nicht mit demselben Aufwand durchgeführt werden wie für BF_3 . Für Bor wurde ein (9,5)-, für Chlor ein (13,10), [6,5]¹¹-Basissatz verwendet. Es ergibt sich ein BCl-Minimumsabstand von 1,87 Å, der um 0,13 Å größer als der experimentelle Wert ist. Dieser Fehler ist vor allem auf den Verzicht von d-Funktionen am Chlor zurückzuführen, welche bei der Berechnung der Kräfte der Elemente der dritten Periode einen wesentlichen Einfluß haben¹⁹.

Es ist jedoch anzunehmen, daß der Fehler in der π -Elektronenenergie geringer ausfällt, da der Unterschied zweier Minima berechnet wird.

Ergebnisse und Diskussion

Tab. 1 zeigt die Gesamtenergie und die π -Elektronenenergien in Abhängigkeit vom verwendeten Basissatz. Wie man ersehen kann, weist der π -Beitrag einen enormen Sprung beim Übergang von einer (5,2)-Minimalbasis zu größeren Basissätzen auf. Während sich die Gesamtenergie bei Verwendung des großen Basissatzes gegenüber

Tabelle 1. Rechnungen für BF_3 und BCl_3

	Basissatz	Energie (a. u.)	π -Elektronenenergie (kcal/mol)	Lit.
BF_3	(11,7) (13,8) [5,3]	— 323,2342	37,1	diese Arb.
	(9,5) [5,3]	— 323,2023	38,3	diese Arb.
	(10,5)	— 322,9018	59	4
	(9,5) [4,2]	— 323,1241		15
	(7,3)	— 322,452087	50,4	5, 17
	(5,2)	— 319,796249	100,3	5
	(5,2)	— 320,312		18
	(8,2)	— 320,976		18
	STO 3G	— 318,6619		16
	STO 4-31G	— 322,7863		16
	semiempirisch		47,8	6
	semiempirisch		56—123	3
BCl_3	(9,5) (13,10) [5,3] [6,5]	— 1401,7642	24,7	diese Arb.
	semiempirisch		29,8	6
	semiempirisch		50—114	3
	EHT		18,2	22

einem mittleren noch um ca. 20 kcal/mol absenkt, ändert sich der π -Beitrag kaum. Wenn auch dem so gebräuchlichen Begriff der π -Elektronenenergie eine strenge quantenmechanische Definition fehlt, so muß betont werden, daß bei diesen Bindungseffekten nicht unerhebliche Korrelationsbeiträge auftreten, die in diesen Rechnungen auf HF-Niveau vernachlässigt werden. Es können daher die Werte von 37 kcal/mol für BF_3 bzw. 24,7 kcal/mol für BCl_3 nur als Richtwerte angesehen werden.

In Tab. 2 sind die Molekül- und Orbitalenergien zusammengestellt, für BF_3 sind die mit der großen Basis berechneten Ergebnisse angegeben, auf eine Angabe der inneren Orbitale wurde verzichtet.

Interessant ist, daß die vereinfachte semiempirische Methode von Cotton und Leto⁶ das Verhältnis der π -Beiträge zwischen BF_3 und BCl_3

Tabelle 2. *Berechnete Energien und Moleküldaten (a. u.)*

MO	BF ₃		BCl ₃	
	+ p _z	- p _z	+ p _z	- p _z
a ₂ '	-0,678	-0,677	-0,492	-0,493
e''	-0,696	-0,701	-0,511	-0,513
e'	-0,705	-0,701	-0,515	-0,518
a ₂ ''	-0,781	-0,747	-0,567	-0,539
e'	-0,823	-0,820	-0,630	-0,628
a ₁ '	-0,865	-0,865	-0,753	-0,757
e'	-1,666	-1,665	-1,262	-1,259
a ₁ '	-1,714	-1,710	-1,298	-1,290
a ₁ '	-7,850	-7,909	-7,891	-7,927
T	323,2342	323,3564	1401,9446	1401,9822
V _{nn}	110,8658	108,9845	213,0155	208,2410
V _{ee}	236,6494	234,6833	732,1343	727,4304
-V/2T	1,0003	1,0001	0,9999	0,9998
R _{BX} (Å)	1,312	1,334	1,870	1,920
Überlappungspopulationen				
σ	0,455	0,475	0,641	0,680
π	0,140		0,174	

im selben Maße wie die *ab-initio*-Rechnungen wiedergibt. Da angenommen wird, daß sich der Energiebetrag der σ -Bindungen beim Übergang von der planaren in die pyramidale Anordnung kaum ändert³, können die erhaltenen π -Elektronenenergien auch als Maß für die Reorganisationsenergie herangezogen werden.

Erwähnenswert ist, daß der Effekt der Halogen-Bor- π -Donorbindung, durch das Symmetrieverhalten der Orbitale bedingt, auf ein einziges Molekülorbital, dem a₂'', beschränkt ist. Setzt man *Koopmans* Theorem voraus, stimmt dieses Orbital mit der vierten Bande im Photoelektronenspektrum²¹ und deren Schwingungsfeinstruktur überein, einer zu niedrigeren Frequenzen verschobenen symmetrischen Valenzschwingung.

Die *Mullikenschen* Populationsanalysen zeigen eine leichtere Polarisierbarkeit der Valenzelektronen des Chloratoms und damit eine stärkere Überlappung mit dem p_z-Orbital des Boratoms. Dies kommt jedoch energetisch nicht so stark zum Tragen wie im BF₃. Die größere π -Überlappungsdichte BCl₃ ist in Übereinstimmung mit den ¹¹B-Kernresonanzspektren, aus denen ebenfalls ein größerer π -Elektronen-shift geschlossen wurde²³. Da einerseits der energetische Beitrag,

andererseits die Überlappungsdichte als Maß für den π -Effekt herangezogen wurden, ergab sich eine kontroverielle Diskussion. Während der Energieanteil im BF_3 größer ist, ergibt sich für BCl_3 ein um 25% höherer Betrag der Überlappungsdichte. Dies scheint auch im Widerspruch mit der *Lewis*-Acidität in der Reihenfolge $\text{BBr}_3 > \text{BCl}_3 > \text{BF}_3$ zu stehen. Diese Säurestärke wird jedoch von mehreren Faktoren beeinflusst.

Ein wesentlicher Faktor ist die Polarisierbarkeit der Valenzelektronen innerhalb der Gruppe der Halogene, die im Periodensystem von oben nach unten zunimmt. Um die Rolle der Valenzelektronen zu veranschaulichen, wurde eine Transformation der Orbitale zu lokalisierten nach dem Kriterium von *Boys*²⁴ durchgeführt. Vergleicht man den mittleren Abstand der Ladungszentren der obersten neun besetzten Molekülorbitale, die hauptsächlich die einsamen Elektronenpaare der Halogene repräsentieren, so verschieben sich diese Zentren bei BF_3 um 0,039 Å weg vom Boratom, wenn man die p_z -Funktion vernachlässigt. Für BCl_3 ist der entsprechende Wert 0,064 Å. Die Relaxation der Elektronendichten ist im BCl_3 um 60% größer als im BF_3 , die Bindungsverlängerung um 100%. Aus diesen Ergebnisse läßt sich ableiten, daß bei BF_3 die Deformation der Valenzelektronen stärker ausgebildet werden muß, um für einen π -Beitrag wirksam zu werden. Dies steht auch in Übereinstimmung mit dem HSAB-Prinzip²⁵, wonach BF_3 zu den harten, BCl_3 zu den weichen Säuren gezählt wird.

Ein weiterer Faktor ist die Elektron—Elektron-Wechselwirkung der σ - und π -Bindungsanteile. Bei Aufhebung der π -Wechselwirkung durch Entfernen der p_z -Funktion vergrößert sich die σ -Überlappung trotz Verlängerung des Bindungsabstandes. Derselbe Effekt ist bei Adduktbildung zu erwarten, wo die Bindungsvergrößerung bei BF_3 durchschnittlich 0,06 Å, bei BCl_3 0,1 Å beträgt. Der Gewinn im σ -Anteil ist bei BCl_3 größer, wie die Überlappungspopulationen in Tabelle 2 zeigen. Der Übergang in die trigonale Pyramide ist daher bei BCl_3 begünstigt, die kleinere Reorganisationsenergie führt zu einer größeren Bereitschaft zur Adduktbildung als *Lewis*säure.

Wenn auch der π -Elektronenenergie bzw. dem π -Bindungsanteile eine strenge Begründung fehlen, so erlauben diese Begriffe doch eine im chemischen Sinne verständliche Diskussion thermodynamischer Größen.

Dank

Wir danken dem RZG Graz für Bereitstellung ausreichender Rechenzeit sowie Herrn Dr. *Pál Czaszar* für die Hilfe bei der Verwendung des Programmes TEXAS.

Literatur

- ¹ Lappert M. F., Litzow M. R., Pedley J. B., Riley P. N. K., Tweedale A., *J. Chem. Soc. (A)* **1968**, 3105.
- ² Massey A. G., *Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry*, Vol. 10. New York: Academic Press. 1967.
- ³ Armstrong D. R., Perkins P. G., *J. Chem. Soc. (A)* **1967**, 1216.
- ⁴ Schwartz M. E., Allen L. C., *J. Amer. Chem. Soc.* **92**, 1466 (1970).
- ⁵ Armstrong D. R., Perkins P. G., *Theor. Chim. Acta* **15**, 413 (1969).
- ⁶ Cotton F. A., Leto J. R., *J. Chem. Phys.* **30**, 993 (1958).
- ⁷ Pulay P., *Mol. Phys.* **17**, 197 (1969).
- ⁸ Pulay P., *Theor. Chim. Acta* **50**, 299 (1979).
- ⁹ Dunning T. H., *J. Chem. Phys.* **53**, 2823 (1970).
- ¹⁰ Van Duijneveldt F. B., IBM-Technical Report JR945 (1974).
- ¹¹ Gianolio L., Pavani R., Clementi E., *Gazz. Chim. Ital.* **108**, 181 (1978).
- ¹² Wolfe D. F., Humphrey G. L., *J. Mol. Struct.* **3**, 293 (1969).
- ¹³ Kuchitsu K., Konaka S., *J. Chem. Phys.* **45**, 4342 (1966).
- ¹⁴ The Chemical Society, Special Publication No. 11, London (1958).
- ¹⁵ Cassoux P., Kuczkowski R. L., Serafini A., *Inorg. Chem.* **16**, 3005 (1977).
- ¹⁶ Silla E., Scrocco E., Tomasi I., *Theor. Chim. Acta* **40**, 343 (1975).
- ¹⁷ Armstrong P. R., Perkins P. G., *Chem. Comm.* **1969**, 856.
- ¹⁸ Preuß H., Janoschek R., *J. Mol. Struct.* **3**, 423 (1969).
- ¹⁹ Oberhammer H., Boggs J. E., *J. Mol. Struct.* **56**, 107 (1979).
- ²⁰ Goutier D., Burnelle L. A., *Chem. Phys. Letters* **18**, 460 (1973).
- ²¹ King G. H., Krishnamurthy S. S., Lappert M. F., Pedley J. B., *Faraday Discuss. Chem. Soc.* **54**, 70 (1972).
- ²² Kato H., Yamaguchi K., Yonezawa T., Fukui K., *Bull. Chem. Soc. Japan* **38**, 2144 (1965).
- ²³ Phillips W. D., Miller H. C., Muettterties E. L., *J. Amer. Chem. Soc.* **81**, 4496 (1959).
- ²⁴ Boys S. E., in: *Quantum Theory of Atoms, Molecules and the Solid State* (Löwdin P. O., Hrsg.). New York: Academic Press. 1966.
- ²⁵ Jensen W. B., *The Lewis Acid-Base Concepts*. New York: John Wiley. 1980.